

有機EL装置の製造方法及び有機EL装置の製造装置、電子機器、 並びにイオン性不純物の除去方法

発明の背景

発明の分野

本発明は、有機EL装置の製造方法及び有機EL装置の製造装置、電子機器、並びにイオン性不純物の除去方法に関する。

背景技術

近年、半導体集積回路等の微細な配線パターンを有するデバイス製造方法や、基板上に透明電極や発光層等の機能層を形成する電気光学装置の製造方法などにおいて、インクジェット方式等の液滴吐出法を用いて配線又は成膜する方法が注目されている。このような液滴吐出法による方法として、例えば、特開平11-274671号公報に示すように、インクジェット方式を用いた電気回路の製造方法に関する技術が開示されている。この開示されている技術は、パターン形成面にパターン形成用材料を含んだ流動体をインクジェットヘッドから吐出することによって電気回路を形成するものであり、少量多種生産に対応可能である点などにおいて大変有効である。

ところで、通常、インクジェットヘッドから吐出される液体材料は、基板上にパターンニングされる配線もしくは成膜される薄膜など、各種機能層の形成材料と、有機溶媒あるいは分散媒とを混合させて形成されるが、例えば吐出前の液体材料の保存期間が長期に及ぶと、溶媒や分散媒に起因して液体材料の形態に変化が起ることがある。具体的には、液体材料中にクラスタやイオン性不純物が生じることがある。そして、このように形態が変化し、クラスタやイオン性不純物が生じた液体材料で形成された有機EL装置等のデバイスは、初期特性や寿命特性が低下するという問題があった。

本発明は、このような事情を考慮してなされたもので、例えばインクジェット法等の液滴吐出法を用いて有機EL装置を製造する場合に、その初期特性や寿命特性を向上させることのできる有機EL装置の製造方法及び有機EL装置の製造

装置、さらに電子機器、また、イオン性不純物の除去方法を提供することを目的とする。

発明の要旨

本発明の第1の態様は、一対の電極間に少なくとも発光層を有してなる機能層を備えた有機EL装置の製造方法であって、基板に対して液滴吐出ヘッドより、前記機能層の形成材料を溶媒に溶解させるかあるいは分散媒に分散させてなる液体材料を吐出することで、前記機能層を形成する工程を含み、前記機能層を形成する工程は、前記液体材料を容器に収容し、前記容器から前記液体材料を前記液滴吐出ヘッドに供給する前に、前記液体材料に含まれているクラスタを除去し、前記クラスタが除去された液体材料を前記液滴吐出ヘッドより吐出する。

本態様の有機EL装置の製造方法によれば、液体材料を液滴吐出ヘッドに供給する前に、液体材料に含まれているクラスタを除去し、クラスタが除去された液体材料を液滴吐出ヘッドより吐出するので、液体材料中にクラスタが含まれることに起因する、有機EL装置の初期特性や寿命特性の低下を防止することが可能となり、更に、粒径の大きいクラスタに起因するノズル詰まりなどといった不具合の発生を防止しつつ安定した吐出動作を実現することができる。

なお、前記のクラスタとは、液体材料中における化学変化や物質移動、又は形状変化等により生成される固形物全般を意味する。

前記クラスタは、前記液体材料が濾過されることで除去されることが好ましい。これにより、液体材料に含まれるクラスタが効率良く除去される。

また、前記機能層は、正孔注入層を含み、前記基板に対して液滴吐出ヘッドより、前記正孔注入層の形成材料を溶媒に溶解させあるいは分散媒に分散させてなる液体材料を吐出することで、前記正孔注入層を形成する工程を含み、前記正孔注入層を形成する工程は、前記液体材料を容器に収容し、前記容器から前記液体材料を前記液滴吐出ヘッドに供給する前に、前記液体材料に含まれているクラスタを除去し、前記クラスタが除去された液体材料を前記液滴吐出ヘッドより吐出してもよい。これにより、例えば正孔注入層の形成材料を溶解あるいは分散させてなる液体材料としてポリエチレンジオシチオフエン／ポリスチレンスルホン

酸（PEDOT／PSS）の分散液を用いた場合にも、これに起因して生じたクラスタを除去することにより、得られる有機EL装置の初期特性や寿命特性の低下を防止することが可能になる。

また、前記クラスタを除去する前に、前記容器内で前記液体材料を攪拌することが好ましい。これにより、液体材料は、事前に容器内で攪拌されるので、その後、効率良く液体材料に含まれるクラスタを除去することが可能となる。

更に、前記クラスタは、前記基板上に形成される機能層の形成材料が、吐出前の前記液体材料中で凝集して生成された固形物であってもよい。これにより、更に、液体材料中の機能層形成材料にクラスタが含まれることに起因する、有機EL装置の初期特性や寿命特性の低下を防止することが可能となる。

本発明の第2の態様は、一対の電極間に少なくとも発光層を有してなる機能層を備えた有機EL装置の製造装置であって、基板に対して前記機能層の形成材料を溶媒に溶解させあるいは分散媒に分散させてなる液体材料を吐出する液滴吐出ヘッドと、前記液体材料を収容し、前記液滴吐出ヘッドに接続可能に設けられた容器と、前記容器と前記液滴吐出ヘッドとの間に設けられ、前記液体材料に含まれているクラスタの除去装置とを備える。

本態様の有機EL装置の製造装置によれば、液体材料は、液滴吐出ヘッドに接続された容器に収容され、また、容器と液滴吐出ヘッドとの間に設けられたクラスタ除去装置において、液体材料に含まれるクラスタが除去されるので、液体材料中にクラスタが含まれることに起因する、デバイスの初期特性や寿命特性の低下を防止することが可能となり、更に、粒径の大きいクラスタに起因するノズル詰まりなどといった不具合の発生を防止しつつ安定した吐出動作を実現することができる。

前記除去装置は、濾過装置であることが好ましい。これによれば、液体材料に含まれるクラスタを、効率良く、しかも低コストで除去することが可能となる。

また、前記容器と前記液滴吐出ヘッドとの間に、イオン性不純物除去装置が設けられていてもよい。これにより、クラスタだけでなくイオン性不純物も除去することが可能になる。

前記除去装置の少なくとも一部は、イオン交換体で形成されていることが好ま

しい。これにより、イオン性不純物についても、イオン交換体によるイオン交換によって除去することが可能になる。

更に、前記容器には、攪拌装置、もしくは超音波装置が設けられていることが好ましい。これにより、液体材料を容器から除去装置へ移動させる前に、容器内で液体材料が攪拌され、液体材料中においてクラスタが均一に分散されるので、除去装置において、効率良くクラスタを分散させることが可能となる。

本発明の第 3 の態様は、電子機器であって、上記の製造方法によって得られた有機 E L 装置、上記の製造装置によって製造された有機 E L 装置を備える。

この電子機器によれば、初期特性や寿命特性の低下が防止された有機 E L 装置を備えているので、この電子機器自体も初期特性や寿命特性が良好なものとなる。

本発明の第 4 の態様は、イオン性不純物の除去方法であって、液滴吐出ヘッドから液体材料を吐出するに先立ち、前記液体材料に含まれているイオン性不純物を、イオン交換材料でイオン交換することによって除去する。

このイオン性不純物の除去方法によれば、液体材料に含まれているイオン性不純物をイオン交換することで除去するので、液体材料中にイオン性不純物が含まれることに起因する不都合を防止することが可能になる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の製造装置の一実施形態を示す概略斜視図である。

図 2 は、インクジェットヘッドの分解斜視図である。

図 3 は、インクジェットヘッドの主要部の斜視図一部断面図である。

図 4 は、タンク近傍の拡大斜視図である。

図 5 は、濾過装置近傍の拡大斜視図である。

図 6 は、有機 E L 装置を示す概略断面図である。

図 7 は、有機 E L 装置が搭載された電子機器を示す図である。

図 8 は、有機 E L 装置が搭載された電子機器を示す図である。

図 9 は、有機 E L 装置が搭載された電子機器を示す図である。

図 10 は、本発明の製造方法の効果を確認するための測定結果を示す図である。

図 11 は、本発明の製造方法の効果を確認するための測定結果を示す図である。

図 1 2 は、濾過装置におけるクラスタの除去を説明する概念図である。

図 1 3 は、イオン性不純物除去装置を用いた例を示す図である。

望ましい実施態様

以下、本発明について図面を参照しながら説明する。

図 1 は、本発明の有機 E L 装置の製造装置の一実施形態を示す図であって、インクジェットヘッド（液滴吐出ヘッド）を有するインクジェット装置（液滴吐出装置）を示す概略斜視図である。なお、このインクジェット装置が、本発明の有機 E L 装置の製造装置となるものである。

図 1 において、インクジェット装置 I J は、ベース 1 2 と、ベース 1 2 上に設けられ、基板 P を支持するステージ S T と、ベース 1 2 とステージ S T との間に介在し、ステージ S T を移動可能に支持する第 1 移動装置 1 4 と、ステージ S T に支持されている基板 P に対して所定の材料を含むインク（液体材料）を吐出可能なインクジェットヘッド 2 0 と、インクジェットヘッド 2 0 を移動可能に支持する第 2 移動装置 1 6 と、インクジェットヘッド 2 0 のインクの吐出動作を制御する制御装置 C O N T とを備えている。更に、インクジェット装置 I J は、ベース 1 2 上に設けられている重量測定装置としての電子天秤（不図示）と、キャッピングユニット 2 2 と、クリーニングユニット 2 4 とを有している。また、第 1 移動装置 1 4 及び第 2 移動装置 1 6 を含むインクジェット装置 I J の動作は、制御装置 C O N T によって制御される。

第 1 移動装置 1 4 は、ベース 1 2 の上に設置されており、Y 軸方向に沿って位置決めされている。第 2 移動装置 1 6 は、支柱 1 6 A を用いてベース 1 2 に対して立設されており、ベース 1 2 の後部 1 2 A において取り付けられている。第 2 移動装置 1 6 の X 軸方向は、第 1 移動装置 1 4 の Y 軸方向と直交する方向である。ここで、Y 軸方向はベース 1 2 の前部 1 2 B と後部 1 2 A 方向に沿った方向である。これに対して X 軸方向はベース 1 2 の左右方向に沿った方向であり、各々水平である。また、Z 軸方向は X 軸方向及び Y 軸方向に垂直な方向である。

第 1 移動装置 1 4 は、例えばリニアモータによって構成され、ガイドレール 4 0 と、このガイドレール 4 0 に沿って移動可能に設けられているスライダー 4 2

とを備えている。このリニアモータ形式の第1移動装置14のスライダー42は、ガイドレール40に沿ってY軸方向に移動して位置決め可能である。

また、スライダー42はZ軸回り(θZ)用のモータ44を備えている。このモータ44は、例えばダイレクトドライブモータであり、モータ44のロータは、ステージSTに固定されている。これにより、モータ44に通電することでロータとステージSTとは、 θZ 方向に沿って回転してステージSTをインデックス(回転割り出し)することができる。即ち、第1移動装置14は、ステージSTをY軸方向及び θZ 方向に移動可能である。

ステージSTは、基板Pを保持し、所定の位置に位置決めするものである。また、ステージSTは、吸着保持装置50を有しており、吸着保持装置50が作動することにより、ステージSTの孔46Aを通して基板PをステージSTの上に吸着して保持する。

第2移動装置16は、リニアモータによって構成され、支柱16Aに固定されたコラム16Bと、このコラム16Bに支持されているガイドレール62Aと、ガイドレール62Aに沿ってX軸方向に移動可能に支持されているスライダー60とを備えている。スライダー60は、ガイドレール62Aに沿ってX軸方向に移動して位置決め可能であり、インクジェットヘッド20は、スライダー60に取り付けられている。

インクジェットヘッド20は、揺動位置決め装置としてのモータ62, 64, 66, 68を有している。モータ62を作動すれば、インクジェットヘッド20は、Z軸に沿って上下動して位置決め可能である。このZ軸は、X軸とY軸に対して各々直交する方向(上下方向)である。モータ64を作動すると、インクジェットヘッド20は、Y軸回りの β 方向に沿って揺動して位置決め可能である。モータ66を作動すると、インクジェットヘッド20は、X軸回りの γ 方向に揺動して位置決め可能である。モータ68を作動すると、インクジェットヘッド20は、Z軸回りの α 方向に揺動して位置決め可能である。即ち、第2移動装置16は、インクジェットヘッド20をX軸方向及びZ軸方向に移動可能に支持するとともに、このインクジェットヘッド20を θX 方向(X軸回り)、 θY 方向(Y軸回り)、 θZ 方向(Z軸回り)に移動可能に支持する。

このように、図1のインクジェットヘッド20は、スライダ60において、Z軸方向に直線移動して位置決め可能で、 α 、 β 、 γ に沿って揺動して位置決め可能であり、インクジェットヘッド20のインク吐出面20Pは、ステージST側の基板Pに対して正確に位置あるいは姿勢をコントロールすることができる。なお、インクジェットヘッド20のインク吐出面20Pにはインクを吐出する複数のノズルが設けられている。

図2はインクジェットヘッド20を示す分解斜視図である。

図2に示すように、インクジェットヘッド20は、ノズル211が設けられたノズルプレート210及び振動板230が設けられた圧力室基板220を、筐体250に嵌め込んで構成されている。このインクジェットヘッド20の主要部構造は、図3の斜視図一部断面図に示すように、圧力室基板220をノズルプレート210と振動板230で挟み込んだ構造を備える。ノズルプレート210は、圧力室基板220と貼り合わせられたときにキャビティ（圧力室）221に対応することとなる位置にノズル211が形成されている。圧力室基板220には、シリコン単結晶基板等をエッチングすることにより、各々が圧力室として機能可能にキャビティ221が複数設けられている。キャビティ221間は側壁（隔壁）222で分離されている。各キャビティ221は、供給口224を介して共通の流路であるリザーバ223に繋がっている。振動板230は、例えば熱酸化膜等により構成される。振動板230にはインクタンク口231が設けられ、後述するタンク81から流路であるパイプ80を通して任意のインクを供給可能に構成されている。振動板230上のキャビティ221に相当する位置には、圧電体素子240が形成されている。圧電体素子240は、PZT素子等の圧電性セラミックスの結晶を上部電極および下部電極（図示せず）で挟んだ構造を備える。圧電体素子240は、制御装置CONTから供給される吐出信号に対応して体積変化を生ずることが可能に構成されている。

インクジェットヘッド20からインクを吐出するには、まず、制御装置CONTがインクを吐出させるための吐出信号をインクジェットヘッド20に供給する。インクは、インクジェットヘッド20のキャビティ221に流入しており、吐出信号が供給されたインクジェットヘッド20では、その圧電体素子240がその

上部電極と下部電極との間に加えられた電圧により体積変化を生ずる。この体積変化は振動板 230 を変形させ、キャビティ 221 の体積を変化させる。この結果、そのキャビティ 221 のノズル穴 211 からインクの液滴が吐出される。インクが吐出されたキャビティ 221 には吐出によって減ったインクが新たにタンクから供給される。

なお、前記のインクジェットヘッドは、圧電体素子に体積変化を生じさせてインクを吐出させる構成であったが、発熱体によりインクに熱を加えその膨張によって液滴を吐出させるようなヘッド構成であってもよい。

電子天秤（不図示）は、インクジェットヘッド 20 のノズルから吐出されたインク滴の一滴の重量を測定して管理するために、例えば、インクジェットヘッド 20 のノズルから、5000 滴分のインク滴を受ける。電子天秤は、この 5000 滴のインク滴の重量を 5000 の数字とノズル数で割ることにより、1 ノズルあたり一滴のインク滴の重量を正確に測定することができる。このインク滴の測定量に基づいて、インクジェットヘッド 20 から吐出するインク滴の量を最適にコントロールすることができる。

クリーニングユニット 24 は、インクジェットヘッド 20 のノズル等のクリーニングをデバイス製造工程中や待機時に定期的にあるいは随時に行うことができる。キャッピングユニット 22 は、インクジェットヘッド 20 のインク吐出面 20P が乾燥しないようにするために、デバイスを製造しない待機時にこのインク吐出面 20P にキャップをかぶせるものである。

インクジェットヘッド 20 が第 2 移動装置 16 により X 軸方向に移動することで、インクジェットヘッド 20 を電子天秤、クリーニングユニット 24 あるいはキャッピングユニット 22 の上部に選択的に位置決めさせることができる。つまり、デバイス製造作業の途中であっても、インクジェットヘッド 20 を、例えば電子天秤側に移動すれば、インク滴の重量を測定できる。また、インクジェットヘッド 20 をクリーニングユニット 24 上に移動すれば、インクジェットヘッド 20 のクリーニングを行うことができる。インクジェットヘッド 20 をキャッピングユニット 22 の上に移動すれば、インクジェットヘッド 20 のインク吐出面 20P にキャップを取り付けて乾燥を防止する。

つまり、これら電子天秤、クリーニングユニット 24、及びキャッピングユニット 22 は、ベース 12 上の後端側で、インクジェットヘッド 20 の移動経路直下に、ステージ S T と離間して配置されている。ステージ S T に対する基板 P の搬入作業及び搬出作業はベース 12 の前端側で行われるため、これら電子天秤、クリーニングユニット 24 あるいはキャッピングユニット 22 により作業に支障を来すことはない。

本実施形態に用いられるインクは、特に有機 EL 装置において基板上に設けられる機能層、すなわち正孔注入層や発光層の形成材料と、有機溶媒あるいは分散媒とを混合してなる液状体の材料、すなわち液体材料である。有機溶媒あるいは分散媒としては、例えば発光層形成材料用の有機溶媒の場合、高沸点の材料が好適に用いられる。このような有機溶媒は、液体材料がインクジェットヘッド 20 から吐出された後、基板に塗布された液体材料の濡れ広がりを良好にし、直ぐに蒸発するのを抑制するなどの機能を有する。また、形成材料と有機溶媒あるいは分散媒とを混合して調合されたインクは、通常、保管容器に充填された後、真空パックなどの保存処理が施され、その状態で使用時まで保管される。

しかしながら、インクの保存期間が長期間に及ぶと、インクの構成材料である形成材料と有機溶媒あるいは分散媒とが相互に影響し、一部の形成材料に変化が生じる。即ち、形成材料の成分である物質が液体材料中で凝集し、形成材料の構成物質と比較して形状の大きい固形物（クラスタ）が生成される。

従って、図 1 に示すように、インクジェットヘッド 20 には、パイプ（流路）80 を介してインクを収容するタンク 81 が接続されており、更に、延設するパイプ 80 の中間部には、インク内に含まれるクラスタを除去する濾過装置（除去装置）82 が設けられている。タンク 81 の上部は開口しており、パイプ 80 の一端は、この開口を介してタンク 81 内のインクに接続されている。

図 4 に示すように、タンク 81 には、インクの攪拌装置 83 が備えられている。攪拌装置 83 は、例えば、タンク 81 のステージとなるスターラー 84 と、タンク 81 のインク中に配置される攪拌子 85 とから構成されている。スターラー 84 は、回転数を自在に変更可能なモータ（不図示）を備えてなり、タンク 81 の中心軸に対して回転方向に磁場を与え、タンク 81 内の攪拌子 85 を磁力により

回転させて、インクを攪拌させるものである。

濾過装置 8 2 は、図 5 に示すように、攪拌されたインクが収容される濾過容器 9 0 と、該濾過容器 9 0 内に設けられるフィルター 9 1 とから構成されている。フィルター 9 1 は、インク内に含まれるクラスタのみを除去する機能を有するものであり、濾過サイズは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、さらには、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下とすることがより好ましい。

次に、上述したインクジェット装置 I J を用いて、ステージ S T に支持されている基板 P に対してインクジェットヘッド 2 0 からインクを吐出することにより、基板 P 上にパターンを形成する方法について説明する。なお、ここで吐出するインクは、後述する有機 E L 装置における機能層、すなわち発光層あるいは正孔注入層、さらには電子注入層の形成材料を、溶媒に溶解させあるいは分散媒に分散させてなる液体材料である。

まず、タンク 8 1 には、機能層の形成材料と、有機溶媒（あるいは分散媒）とを混合して調合されたインク（液体材料）が収容される。タンク 8 1 をスターラー 8 4 上に載置し、スターラー 8 4 を駆動させることにより、タンク 8 1 のインク中に配置された攪拌子 8 5 が回転し、インクが攪拌され、インクに含まれる原液と有機溶媒とは、タンク 8 1 内で均一に分散される。

次いで、攪拌されたインクは、パイプ 8 0 を通過して、濾過装置 8 2 に備えられた濾過容器 9 0 に収容される。攪拌後のインクを、濾過容器 9 0 内のフィルター 9 1 を通過させることにより、インク内にクラスタが生成されていた場合、クラスタは、フィルター 9 1 を通過することができずに捕獲され、インクが供給された濾過容器 9 0 内の第 1 の領域に留まり、凝集が生じていない原料と有機溶媒のみがフィルター 9 1 を通過し、インクジェットヘッド 2 0 に通ずる濾過容器 9 0 内の第 2 の領域に移動する。

制御装置 C O N T は、インクジェットヘッド 2 0 を駆動し、脱気されたインクをステージ S T に支持されている基板 P に対して吐出する。

以上説明したように、インクを収容するタンク 8 1 とインクジェットヘッド 2 0 との間に、濾過装置 8 2 を設けることにより、一定期間保管され、クラスタが含まれるインクを使用しても、濾過装置 8 2 内でインク中からクラスタのみが除

去される。また、タンク 8 1 に攪拌装置 8 3 を設けることにより、インク中に含まれる原料や有機溶媒を効率良く均一に分散させるので、濾過装置 8 2 では、クラスタを効率良く捕獲することができる。

これにより、液体材料にクラスタが含まれることに起因する、有機 E L 装置の初期特性や寿命特性の低下を防止することが可能となり、更に、粒径の大きいクラスタに起因するノズル詰まりなどといった不具合の発生を防止しつつ安定した吐出動作を実現できる。

なお、本実施形態では、クラスタを除去する装置としてフィルターを備えた濾過装置としたが、インク中のクラスタを効率良く除去することができるのであれば、フィルター方式の濾過装置に限定するものではない。

また、タンク内のインクの攪拌装置として、スターラーと攪拌子を用いたが、攪拌装置もこれに限定するものではなく、例えば、超音波装置によりインクに低振動を与えて、インク中の構成材料を均一に分散させてもよい。

本発明の有機 E L 装置の製造装置、すなわちインクジェット装置（液滴吐出製造装置） I J からなる製造装置は、特に有機エレクトロルミネッセンス装置（有機 E L 装置）における機能層の形成に好適に用いられるものである。

図 6 は、有機 E L 装置の一例を示す断面図である。図 6 において、有機 E L 装置 3 0 1 は、基板 3 0 2 と、基板 3 0 2 の一方の面側に設けられ一対の陰極（電極） 3 0 7 及び陽極（電極） 3 0 8 と、これら電極 3 0 7、3 0 8 間に挟持された機能層 3 0 9 と、基板 3 0 2 と機能層 3 0 9 との間に設けられた封止層 3 0 4 と、を備えて構成されたものである。機能層 3 0 9 は、本例では有機エレクトロルミネッセンス材料からなる発光層 3 0 5 と、正孔注入層 3 0 6 とからなっている。

ここで、図 6 に示す有機 E L 装置 3 0 1 は、発光層 3 0 5 からの発光光を基板 3 0 2 を構成する材料側から装置外部に取り出す形態であり、基板 3 0 2 は、光を透過可能な透明あるいは半透明材料に少なくとも光を透過可能な透明あるいは半透明な陽極 3 0 8 を形成したものである。本実施形態では省略してあるが、基板 3 0 2 に配線、あるいは、薄膜トランジスタを形成してあるものでもよい。光を透過可能な透明あるいは半透明材料としては、例えば、透明なガラス、石英、

サファイア、あるいはポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエーテルケトンなどの透明な合成樹脂などが挙げられる。特に、基板 302 の形成材料としては、安価なソーダガラスが好適に用いられる。

陽極 308 は、インジウム錫酸化物 (Indium Tin Oxide : ITO) 等からなる透明電極であって光を透過可能なものである。

一方、基板を構成する材料と反対側から発光光を取り出す形態の場合には、基板を構成する材料は不透明であってもよく、その場合、アルミナ等のセラミック、ステンレス等の金属シートに表面酸化などの絶縁処理を施したもの、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などを用いることができる。この場合、陽極 308 は光を透過可能でなくてもよい。

また、正孔注入層 306 は、特に、発光層 305 の発光効率、寿命などの素子特性を向上させる機能を有する。正孔注入層 306 を形成するための材料 (形成材料) としては、例えば、ポリチオフェン誘導体、ポリピロール誘導体など、または、それらのドーピング体などが採用される。特に、3, 4-ポリエチレンジオシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT/ PSS) の分散液、すなわち、分散媒としてのポリスチレンスルホン酸に 3, 4-ポリエチレンジオシチオフェンを分散させ、さらにこれを水に分散させた分散液が好適に用いられる。

また、正孔注入層に代えて正孔輸送層を形成しても良く、さらに正孔注入層と正孔輸送層を両方形成するようにしても良い。その場合、正孔輸送層を形成するための材料は、正孔を輸送できれば周知のどのような正孔輸送材料であっても良く、例えば、そのような材料として、アミン系、ヒドラゾン系、スチルベン系、スターバスト系などに分類される有機材料が種々知られている。正孔注入層と正孔輸送層を両方形成する場合には、例えば、正孔輸送層の形成に先立って、正孔注入層を陽極側に形成し、その上に正孔輸送層を形成するのが好ましい。このように正孔輸送層を正孔注入層とともに形成することにより、駆動電圧の上昇を制御することができるとともに、駆動寿命 (半減期) を長くすることが可能となる。

発光層 305 の形成材料としては、低分子の有機発光色素や高分子発光体、即ち、各種の蛍光物質や燐光物質などの発光物質、Alq₃ (アルミキレート錯体)

などの有機エレクトロルミネッセンス材料が使用可能である。発光物質となる共役系高分子の中ではアリーレンビニレン又はポリフルオレン構造を含むものなどが特に好ましい。低分子発光体では、例えばナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ペリレン誘導体、ポリメチン系、キサテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキノリンおよびその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン誘導体等、又は特開昭57-51781、同59-194393号公報等に記載されている公知のものが使用可能である。陰極7はアルミニウム(A1)やマグネシウム(Mg)、金(Au)、銀(Ag)等からなる金属電極である。

なお、陰極307と発光層305との間に、電子輸送層や電子注入層を設けることができる。電子輸送層の形成材料としては、特に限定されることなく、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンおよびその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノンおよびその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体等が例示される。

封止層304は、基板302側の外部から電極307、308を含む機能層309に対して大気が入り込むのを遮断するものであって、膜厚や材料を適宜選択することにより光を透過可能となっている。封止層304を構成する材料としては、例えばセラミックや窒化珪素、酸化窒化珪素、酸化珪素などの透明な材料が用いられ、中でも酸化窒化珪素が透明性、ガスバリア性の観点から好ましい。なお、封止層304の厚さは発光層305から射出される光の波長より小さくなるように設定されるものが好ましい(例えば0.1 μ m)。

図示しないが、この有機EL装置301はアクティブマトリクス型であり、実際には複数のデータ線と複数の走査線とが格子状に配置され、これらデータ線や走査線に区画されたマトリクス状に配置された画素毎に、スイッチングトランジスタやドライビングトランジスタ等の駆動用TFTを介して前記の機能層309が接続されている。そして、データ線や走査線を介して駆動信号が供給されると電極間に電流が流れ、機能層309の発光層305が発光して基板302の外面

側に光が射出され、その画素が点灯する。

また、有機EL装置301のうち、機能層309を挟んで封止層304と反対側の表面にも、電極307、308を含む機能層309に対して大気が侵入するのを遮断する封止部材310が形成されている。

以上説明した有機EL装置301の機能層309、すなわち発光層305、正孔注入層306などの形成材料を、有機溶媒あるいは分散媒でインク化（液体材料化）し、このインク（液体材料）をタンク81に収容して攪拌し、その後濾過処理を行うことにより、前述したようにノズル詰まりなどの不具合の発生を防止しつつ、初期特性や寿命特性の向上した有機EL装置301を製造することができる。

前記有機EL装置を備えた電子機器の例について説明する。

図7は、携帯電話の一例を示した斜視図である。図7において、符号1000は携帯電話本体を示し、符号1001は前記の有機EL装置を用いた表示部を示している。

図8は、腕時計型電子機器の一例を示した斜視図である。図8において、符号1100は時計本体を示し、符号1101は前記の有機EL装置を用いた表示部を示している。

図9は、ワープロ、パソコンなどの携帯型情報処理装置の一例を示した斜視図である。図9において、符号1200は情報処理装置、符号1202はキーボードなどの入力部、符号1204は情報処理装置本体、符号1206は前記の有機EL装置を用いた表示部を示している。

図7～図9に示す電子機器は、前記実施の形態の有機EL装置を表示部として備えているので、これら電子機器自体も、特にその表示部の初期特性や寿命特性が良好なものとなる。

次に、インク（液体材料）に濾過処理を施した場合の効果を確認するための実験及び結果について説明する。

まず、有機EL装置の正孔注入層を形成するべく、ITO基板上に、機能層（正孔注入層）の形成材料をPEDOT/PSSとしたインク（液体材料）を成膜し、更にこの膜上にアルミニウム層を形成した。組成比の異なるインクを2種類使用

して、インクの保存期間に対する素子の初期抵抗値と、駆動寿命を確認した。

インクに含まれる有機溶媒は、NMP（N-メチル-2-ピロリジノン）と、DMI（1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン）の2種類を採用した。また、PEDOT/PSSにおけるPEDOTとPSSの混合比は、1:20と設定した。インクの組成比は、第1のインク（以下、PEDOT1と表記する）をPEDOT/PSS:NMP:DMI=22.4:27.6:50とし、第2のインク（以下、PEDOT2と表記する）をPEDOT/PSS:NMP:DMI=14:22:50と設定した。

図10に示すように、インクを生成した後の保存期間が長期間になるにつれて、PEDOT1、2は、ともに素子の初期抵抗値が上昇することがわかる。更に、図11に示すように、インクの保存期間が長期間になるにつれて、PEDOT1、2は、ともに素子の寿命が低下することがわかる。これは、一部のPEDOT/PSSから、PSSと水分とが有機溶媒のNMPとDMI中に溶解し、成分が溶解したPEDOT/PSSが凝集したクラスタが発生したことに起因して、原料全体の成分構成が変化したことを意味する。

次に、前記のPEDOT1、2に対して濾過処理を行うことにより、インク中に生成されたクラスタを除去した。濾過装置に備えたフィルターの濾過サイズは、 $0.2\mu\text{m}$ である。

図12に示すように、濾過容器90内の攪拌後のインクが流入する領域100において、生成されたクラスタは、フィルター91で捕獲される。そして、PSSと水分とを溶解していない、正常なPEDOT/PSSは、フィルター91を通過して、インクジェットヘッド20に接続される領域101に移動することができる。

これにより、保存期間が25日目のPEDOT1及びPEDOT2を用いて形成された膜の初期抵抗値は、PEDOT2とPEDOT1とを比較すると初期抵抗値が約23分の1となった。特に、駆動寿命は、インクの攪拌と濾過処理を施すことによって、約5倍に向上した。

次に、本発明のイオン性不純物の除去方法について説明する。

この方法は、特に前記のインクジェット装置IJのインクジェットヘッド20

から液体材料、例えば前述したような有機EL装置301における機能層309の形成材料を含む液体材料を吐出するに先立って行われる方法である。

すなわち、この方法では、前記液体材料に含まれているイオン性不純物を、イオン交換材料でイオン交換することによって除去するようにした方法である。

イオン性不純物としては、カチオン（陽イオン）やアニオン（陰イオン）があり、処理対象となる液体材料に応じてイオン交換材料が適宜に選択され用いられる。なお、カチオンとしては各種の金属イオンが挙げられ、具体的には周期律表Ia族、IIa族、VIa族、VIIa族、およびI Ib族に属する金属のイオンが挙げられる。また、アニオンとしては、硫酸イオン(SO_4^{2-})、ギ酸イオン(HCO_2^-)、シュウ酸イオン($\text{C}_2\text{H}_4^{2-}$)、酢酸イオン(CH_3COO^-)等の無機イオンおよび有機イオンが挙げられる。

イオン交換材料としては、イオン交換樹脂や無機イオン交換材料が用いられ、さらには機械的な濾過機能をも有するイオン交換材料も好適に用いられる。

イオン交換樹脂として、特にカチオン除去用のもの、すなわち陽イオン交換樹脂としては、例えば、強酸性イオン交換樹脂、弱酸性イオン交換樹脂、重金属を選択的に除去し得るキレート樹脂等があり、これらは、例えばスチレン系、メタクリル系、アクリル系等の各種ポリマーの主鎖に、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{N}=(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{M}$ 等の各種の官能基が導入されてなるものである。なお、官能基については、陽イオン交換樹脂の種類等に応じて適宜に選択される。

一方、アニオン除去用のもの、すなわち陰イオン交換樹脂としては、例えば、最強塩基性陰イオン交換樹脂、強塩基性陰イオン交換樹脂、中塩基性陰イオン交換樹脂、弱塩基性陰イオン交換樹脂等があり、これらは、例えばスチレン系、アクリル系等の各種ポリマーの主鎖に、第4級アンモニウム塩基、第3級アミン等の各種の官能基が導入されてなるものである。なお、官能基は、陰イオン交換樹脂の種類等に応じて適宜に選択される。

これらイオン交換樹脂は、繊維状、あるいはこの繊維からなる織布、不織布、さらには粒状のものや各種の形状に成形されてなる成形体として用いられ、繊維状のものや織布、不織布からなるフィルター状のもの、さらには粒状のものなどは、例えば図1に示したインクジェット装置IJにおいて、特に図5に示した濾

過装置 8 2 にフィルター 9 1 に代えて充填され、用いられる。このようにフィルター 9 1 に代えてイオン交換樹脂を充填することにより、この濾過装置 8 2 は、イオン性不純物除去装置として機能するようになる。

すなわち、例えば有機 EL 装置の機能層形成材料、例えば正孔注入層の形成材料や発光層形成材料を有機溶媒に溶解し、あるいは分散媒に分散させてなる液体材料をこのイオン性不純物除去装置（濾過装置 8 2）に通過させることにより、この液体材料中のイオン性不純物、例えば発光層形成材料や正孔注入層形成材料に由来する金属イオンや、正孔注入層の形成材料である（PEDOT/PSS）中のポリスチレンスルホン酸に由来する硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）をイオン交換し、除去することができる。

また、無機イオン交換材料は、金属酸化物など金属塩からなるもので、陽イオンを吸着してイオン交換するタイプと陰イオンを吸着してイオン交換するタイプと、陽イオン、陰イオンを共に吸着してイオン交換するタイプとがある。

陽イオンをイオン交換するタイプの無機イオン交換材料としては、五酸化アンチモン（ Sb_2O_5 ）の水和物（例えば、東亜合成株式会社製の I X E [登録商標] - 3 0 0）やリン酸チタン（例えば、東亜合成株式会社製の I X E [登録商標] - 4 0 0）、リン酸ジルコニウム（例えば、東亜合成株式会社製の I X E [登録商標] - 1 0 0）などがある。特に、五酸化アンチモンの水和物は Na イオンに対する吸着選択性が高いことから、前記正孔注入層の形成材料（PEDOT/PSS）を含有した液体材料に対する無機イオン交換材料として、好適とされる。なぜなら、正孔注入層形成材料にはイオン性不純物として Na イオンが多く含有されているからである。

また、陰イオンをイオン交換するタイプの無機イオン交換材料としては、含水酸化ビスマス（例えば、東亜合成株式会社製の I X E [登録商標] - 5 0 0）や水酸化リン酸鉛（例えば、東亜合成株式会社製の I X E [登録商標] - 1 0 0 0）などがある。特に含水酸化ビスマスは、硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）に対する吸着選択性が高いことから、前記正孔注入層の形成材料（PEDOT/PSS）を含有した液体材料に対する無機イオン交換材料として、前記五酸化アンチモンの水和物とともに好適に用いられる。すなわち、前記正孔注入層形成材料は、分散媒と

してポリスチレンスルホン酸を用いていることから、特にNaイオンが前記五酸化アンチモンの水和物にイオン交換されると、これによって硫酸イオンが遊離するからである。

また、陽イオン、陰イオンを共に吸着してイオン交換するタイプとしては、酸化ジルコニウムや含水酸化ジルコニウム、含水酸化チタン、さらにはアンチモン、ビスマス系のもの（例えば、東亜合成株式会社製のIXE〔登録商標〕－600やIXE〔登録商標〕－633）などがある。このようなタイプのものを用いれば、前述した本来の正孔注入／輸送層形成材料中に含まれるNaイオンをイオン交換すると同時に、遊離した硫酸イオンをイオン交換することも期待することができる。

これら無機イオン交換材料は粒状または粉末状のものであり、先のイオン交換樹脂の場合と同様に、図1に示したインクジェット装置IJにおいて、特に図5に示した濾過装置82にフィルター91に代えて充填され、用いられる。このようにフィルター91に代えて無機イオン交換材料を充填することにより、この濾過装置82は、先のイオン交換樹脂の場合と同様に、イオン性不純物除去装置として機能するようになる。

また、これらイオン交換樹脂や無機イオン交換樹脂は、イオン交換能を有し、したがってイオン性不純物を選択的に除去するようになっているものの、固形物、例えば前記のクラスタを機械的に濾過する機能は有していない。そこで、特にこのイオン性不純物の除去方法をデバイスの製造方法、例えば有機EL装置の製造方法に適用すべく、前記の図1に示したインクジェット装置IJに用いる場合、前述したようにフィルター91に代えてイオン交換材料（イオン交換樹脂や無機イオン交換材料）を充填した濾過装置82を用いると同時に、フィルター91を充填した濾過装置82も用いることで、クラスタとイオン性不純物との両方を除去するのが好ましい。

具体的には、図13に示すようにタンク81にフィルター91を充填した濾過装置82をパイプ80で接続し、さらにこの濾過装置82に、フィルター91に代えてイオン交換材料（イオン交換樹脂や無機イオン交換材料）を充填したイオン性不純物除去装置82aをパイプ80で接続することにより、クラスタとイオ

ン性不純物との両方を除去することができる。すなわち、タンク 8 1 に貯留した液体材料（機能層形成材料を含有してなる液体材料）に対して、その中に含まれるクラスタ等の固形物を濾過装置 8 2 で機械的に濾過し、さらにイオン性不純物除去装置 8 2 a でイオン性不純物も除去することにより、十分に精製された液体材料を形成することができる。したがって、この液体材料をインクジェットヘッド 2 0 から吐出することにより、良好な機能層を形成することができ、これによりクラスタやイオン性不純物といった不純物に起因して機能層の機能が低下するのを防止することができる。

なお、フィルター 9 1 を充填した濾過装置 8 2 において、フィルター 9 1 の上側またはその下側にイオン交換材料（イオン交換樹脂や無機イオン交換材料）を設けることにより、一つの濾過装置 8 2 にイオン性不純物の除去機能も付加することができる。したがって、これを用いても良好な機能層を形成することができ、これによりクラスタやイオン性不純物といった不純物に起因して機能層の機能が低下するのを防止することができる。

また、イオン交換材料としては、前記のイオン交換樹脂や無機イオン交換材料に代えて、機械的な濾過機能を有するイオン交換材料を用いることもできる。この濾過機能を有するイオン交換材料としては、例えばポリエチレン多孔質膜にカチオン交換基あるいはアニオン交換基を化学的に修飾したフィルターが用いられ、具体的には日本ポール株式会社製のイオンクリーン〔商品名〕などが好適に用いられる。このものは、ポリエチレン膜の微細な孔内部にイオン交換基を修飾したもので、対流支援効果により、液体材料中からイオン性不純物となる金属イオンを迅速に除去するものである。

また、セルロース繊維、酸洗浄済み珪藻土およびレジンからなるものや、さらにこれらに強イオン交換樹脂を含有させてなるものを用いることができる。その場合、具体的には日本ポール株式会社製のイオンクリーン〔商品名〕などが好適に用いられる。

これらイオン交換材料、すなわち機械的な濾過機能を有するイオン交換材料にあっては、これを図 1 に示したインクジェット装置 I J において、特に図 5 に示した濾過装置 8 2 にフィルター 9 1 に代えて充填し、用いることができる。この

ようにフィルター 9 1 に代えて濾過機能を有するイオン交換材料を充填することにより、この濾過装置 8 2 は、単にイオン性不純物除去装置として機能するだけでなく、クラスタ等の固形物を機械的に濾過する機能を有したものとなる。

したがって、この濾過装置 8 2（フィルター 9 1 に代えて機械的な濾過機能を有するイオン交換材料を充填したもの）に液体材料、例えば前記の有機 EL 装置の機能層形成材料を含有した液体材料を通過させることにより、この液体材料中のイオン性不純物はもちろん、クラスタ等の固形物も同時に除去することができる。よって、この液体材料をインクジェットヘッド 2 0 から吐出することにより、良好な機能層を形成することができ、これによりクラスタやイオン性不純物といった不純物に起因して機能層の機能が低下するのを防止することができる。

なお、前記実施形態では、本発明のイオン性不純物の除去方法を特に有機 EL 装置における機能層（発光層、正孔輸送層）の形成に適用する場合について述べたが、本発明はこれに限定されることなく、液晶装置や半導体装置など種々のデバイスにおける各種機能層の形成材料や、さらには各種の薬品など、液滴吐出ヘッドから吐出される全ての液体材料に対する精製に適用することができる。

特許請求の範囲

1. 一対の電極間に少なくとも発光層を有してなる機能層を備えた有機EL装置の製造方法であって、

基板に対して液滴吐出ヘッドより、前記機能層の形成材料を溶媒に溶解させるかあるいは分散媒に分散させてなる液体材料を吐出することで、前記機能層を形成する工程を含み、

前記機能層を形成する工程は、前記液体材料を容器に収容し、

前記容器から前記液体材料を前記液滴吐出ヘッドに供給する前に、前記液体材料に含まれているクラスタを除去し、

前記クラスタが除去された液体材料を前記液滴吐出ヘッドより吐出する。

2. 請求項1記載の有機EL装置の製造方法であって、

前記クラスタは、前記液体材料が濾過されることで除去される。

3. 請求項1記載の有機EL装置の製造方法であって、

前記機能層は、正孔注入層を含み、

前記基板に対して液滴吐出ヘッドより、前記正孔注入層の形成材料を溶媒に溶解させあるいは分散媒に分散させてなる液体材料を吐出することで、前記正孔注入層を形成する工程を含み、

前記正孔注入層を形成する工程は、前記液体材料を容器に収容し、

前記容器から前記液体材料を前記液滴吐出ヘッドに供給する前に、前記液体材料に含まれているクラスタを除去し、

前記クラスタが除去された液体材料を前記液滴吐出ヘッドより吐出する。

4. 請求項1記載の有機EL装置の製造方法であって、

前記クラスタを除去する前に、前記容器内で前記液体材料を攪拌する。

5. 請求項1記載の有機EL装置の製造方法であって、

前記クラスタは、前記基板上に形成される機能層の形成材料が、吐出前の前記液体材料中で凝集して生成された固形物である。

6. 一对の電極間に少なくとも発光層を有してなる機能層を備えた有機EL装置の製造装置であって、

基板に対して前記機能層の形成材料を溶媒に溶解させあるいは分散媒に分散させてなる液体材料を吐出する液滴吐出ヘッドと、

前記液体材料を収容し、前記液滴吐出ヘッドに接続可能に設けられた容器と、前記容器と前記液滴吐出ヘッドとの間に設けられ、前記液体材料に含まれているクラスタの除去装置とを備える。

7. 請求項6記載の有機EL装置の製造装置であって、
前記除去装置は、濾過装置である。

8. 請求項6記載の有機EL装置の製造装置であって、
前記容器と前記液滴吐出ヘッドとの間に、イオン性不純物除去装置が設けられている。

9. 請求項6記載の有機EL装置の製造装置であって、
前記除去装置の少なくとも一部は、イオン交換体で形成されている。

10. 請求項6記載の有機EL装置の製造装置であって、
前記容器には、攪拌装置が設けられている。

11. 請求項6記載の有機EL装置の製造装置であって、
前記容器には、超音波装置が設けられている。

12. 電子機器であって、
請求項1～5のいずれか一項に記載の製造方法によって得られた有機EL装置、

あるいは請求項 6 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の製造装置によって製造された有機 EL 装置を備える。

1 3. イオン性不純物の除去方法であって、

液滴吐出ヘッドから液体材料を吐出するに先立ち、

前記液体材料に含まれているイオン性不純物を、イオン交換材料でイオン交換することによって除去する。

要 約 書

この有機EL装置の製造方法は、一対の電極間に少なくとも発光層を有してなる機能層を備え、基板に対して液滴吐出ヘッドより、機能層の形成材料を溶媒に溶解させあるいは分散媒に分散させてなる液体材料を吐出することで、機能層を形成する工程を含む。この機能層を形成する工程は、液体材料を容器に収容し、容器から液体材料を液滴吐出ヘッドに供給する前に、液体材料に含まれているクラスタを除去し、クラスタが除去された液体材料を液滴吐出ヘッドより吐出する。